

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-269109

(43)Date of publication of application : 02.11.1990

(51)Int.Cl.

C08F255/02

(21)Application number : 01-089221

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 07.04.1989

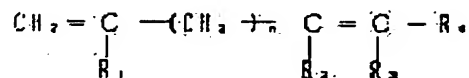
(72)Inventor : SETSUME TADASHI  
KOBAYASHI AKIRA  
MURATA MASAHI  
OGATA MAYAKO  
KENJO TAKASHI

## (54) PRODUCTION OF MODIFIED POLYPROPYLENE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain modified polypropylene having high molecular weight and graft fraction by subjecting specific propylene random copolymer and monomer containing electron-attracting group and unsaturated bond to graft polymerization in the absence of radical generator.

CONSTITUTION: Propylene is copolymerized with non-conjugated diene comonomer (preferably 2-methyl-1,5-hexadiene, etc.) expressed by the formula (R1 to R4 are H or 1-6C alkyl; n is 1-20) to obtain propylene random copolymer containing non-conjugated diene comonomer expressed by the formula (preferably containing 0.05-10mol% said comonomer). Then, said copolymer is subjected to graft polymerization with monomer (preferably maleic anhydride, etc.) containing electron-attracting group (e.g., nitro group) and unsaturated bonding (e.g., vinyl bonding) in the absence of radical generator to afford a modified polypropylene suitable for compatibilizer mixing in resin composition such as packaging material, etc., preferably having  $5 \times 10^4$ - $100 \times 10^4$  weight-average molecular weight and 0.05-5wt.% graft fraction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-269109

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 255/02

識別記号

MQG

庁内整理番号

7142-4J

④ 公開 平成2年(1990)11月2日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 変性ポリプロピレンの製造法

⑮ 特 願 平1-89221

⑯ 出 願 平1(1989)4月7日

⑰ 発 明 者 瀬 詰 忠 司 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑰ 発 明 者 小 林 明 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑰ 発 明 者 村 田 昌 英 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑰ 発 明 者 尾 形 麻 也 子 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑰ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑰ 代 理 人 弁 理 士 高 石 橋 馬 最終頁に続く

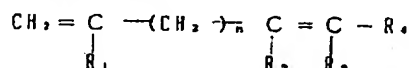
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

変性ポリプロピレンの製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式:



(ただし、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>はH又は炭素数1～8のアルキル基であり、nは1～20の整数を表す。ただしn=1のとき、R<sub>2</sub>又はR<sub>3</sub>がメチル基でその他が全てHの場合を除く。)で表される非共役ジエンモノマーを含有するプロピレンランダム共重合体に、電子吸引性基と不飽和結合を有するモノマーをラジカル発生剤の不存在下でグラフト重合させ、グラフト共重合体とすることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造法。

(2) 請求項1に記載の変性ポリプロピレンの製造法において、非共役ジエンモノマーを含有する前記プロピレンランダム共重合体中における

前記非共役ジエンモノマーの割合が0.05～10モル%であることを特徴とする方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、グラフト重合により、分子量低下が少なく、グラフト率の高い変性ポリプロピレンを製造する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

ポリプロピレンは、低コストで、成形性、絶縁性、耐薬品性、機械的強度等に優れているため、フィルム、繊維、成形品などとして各種の用途に広く用いられている。

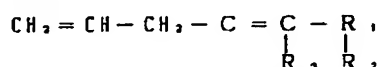
しかしながら、ポリプロピレンはその構造上、接着性、塗装性、印刷性、親水性などの化学的性質が劣っており、それらの欠点を改善するために、各種の不飽和化合物モノマーをグラフト重合する研究が行われている。

ポリプロピレンに不飽和化合物モノマーをグラフト重合させるには、通常、電子線や紫外線等の放射線やオゾンなどでポリプロピレンを処理し、

ラジカルを形成せしめることにより、不飽和化合物モノマーを反応させるか、あるいは有機過酸化物などのラジカル発生剤の存在下で不飽和化合物モノマーを反応させている(例えば、特開昭48-28092号、同48-62887号、同48-46689号)。

しかしながら、このような従来の方法では、ラジカル生成過程でポリプロピレン主鎖の切断が起こるために、分子量が低下し、しかも低グラフト率のものしか得られない。そのため、未反応モノマーの臭いや着色などの問題が生じ、所望の特性が得られない。さらには分子量が小さくなりすぎるために、それを配合してなる成形体の強度が低いという問題も生ずる。

一方、プロピレン自身は反応性に乏しいことに鑑み、二重結合を導入する試みが種々なされている。例えば、特開昭56-36508号は、プロピレンと、一般式：



(ただし、 $\text{R}_1$  は炭素数8以下のアルキル基、

$\text{R}_2, \text{R}_3$  は水素原子又は炭素数8以下のアルキル基を表し、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  がともに水素原子である場合を除く。)

により表される分岐1,4-ジエンとを、チーグラール・ナッタ触媒の存在下で共重合させることにより、不飽和共重合体を製造する方法を開示している。同様の共重合体は特開昭62-115007号、同62-115008号にも開示されている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上記不飽和共重合体を用いても、有機過酸化物等のラジカル発生剤を用いて不飽和化合物モノマーをグラフト共重合させようとすると、やはり主鎖の切断が起こり、分子量の低下が著しいことがわかった。

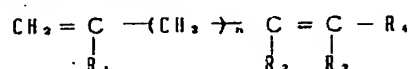
従って、本発明の目的は、分子量低下が少なく、グラフト率の高いグラフト共重合変性ポリプロピレンの製造法を提供することである。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、上記目的を達成するために、種々検討を重ねた結果、プロピレンと非共役ジエン

コモノマーとを含む共重合体に、電子吸引性基と不飽和結合を有するモノマーをグラフト重合させることにより、グラフト反応速度を大幅に向上させることができるために、反応中に分子量低下が副反応として生じないことを見出し、本発明に到達した。

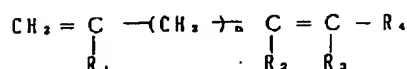
すなわち、本発明の変性ポリプロピレンの製造法は、一般式：



(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  はH又は炭素数1～6のアルキル基であり、 $n$  は1～20の整数を表す。ただし  $n=1$  のとき、 $\text{R}_2$  又は  $\text{R}_3$  がメチル基でその他が全てHの場合を除く。) で表される非共役ジエンコモノマーを含有するプロピレンランダム共重合体に、電子吸引性基と不飽和結合を有するモノマーをラジカル発生剤の不存在下でグラフト重合させ、グラフト共重合体とすることを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、まず、プロピレンに一般式



(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  はH又は炭素数1～6のアルキル基であり、 $n$  は1～20の整数を表す。ただし  $n=1$  のとき、 $\text{R}_2$  又は  $\text{R}_3$  がメチル基でその他が全てHの場合を除く。) で表される非共役ジエンコモノマーを共重合させる。

かかる非共役ジエンとしては、例えば2-メチル-1,4-ペンタジエン、4-メチリデン-1-ヘキセン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,4-ヘプタジエン、4-エチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘプタジエン、4-エチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,4-オクタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,5-オクタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、2-メチル-1,6-ヘプタジエン、1,9-デカジエン、1,

13- テトラデカジエンなどが挙げられる。これらの中で、特に、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン等が好ましい。これらの非共役ジエンモノマーは、2種以上混合して用いることもできる。

ただし、上記式において  $n = 1$  のとき、 $R_2$  又は  $R_3$  がメチル基でその他が全て H の場合 (1,4-ヘキサジエン) は除く。というのは、1,4-ヘキサジエンはグラフト重合速度が遅いためであるからである。

プロピレンと非共役ジエンモノマーとをランダム共重合させるには、チーグラー・ナッタ触媒を用いる通常の共重合法を適用すればよい。この場合、前記非共役ジエンの割合は0.05~10モル%となるようにするのが望ましい。非共役ジエンの含有量が0.05モル%未満の場合、後のグラフト反応において高いグラフト率が得られない。また10モル%を超えると、共重合体の結晶性が大幅に低下する。より好ましい非共役ジエンの含有量は0、

1~3.0モル%である。

なお、ランダム共重合体には、エチレン、ブテン-1などの他の不飽和モノマーを5モル%以下共重合させてもよい。この共重合体の分子量は、通常、10万~100万とするのが適当である。

前記ランダム共重合体にグラフト重合させるモノマーの電子吸引性基としては、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシル基、ニトリル基等が挙げられる。またその不飽和結合としては、ビニル結合又はアセチレン結合が挙げられる。このような化合物は、具体的には、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、2-ビニルピリジン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビニルイソシアネート、ビニルジフェニルアミン、N-ビニルフタルイミド、アクリロニトリル、メチルビニルスルフィド、ビニルスルホン酸、アクリル酸、無水マレイン酸、ビニルトリエチルシラン、アリルトリエトキシシラン、メチルビニルケトン、アクロレイン、アクリロニトリル、エ

チルビニルエーテル、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ステアリン酸アルリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどを挙げることができる。なかでも、無水マレイン酸、アクリロニトリル、グリシジルメタクリレート等が好ましく用いられる。

プロピレンと非共役ジエンモノマーとの前記ラジカル共重合体には、前記電子吸引性基と不飽和結合を有するモノマーをグラフト重合させるには二重結合の熱転移反応によって行う。この際、ルイス酸を触媒として用いてもよい。

グラフト共重合は、キシレン、トルエン等の有機溶媒に前記プロピレン共重合体を溶解し、その溶液にグラフトモノマーを添加して反応させる溶液法、押出機などにより前記プロピレン共重合体及びグラフトモノマーを熔融混練して反応させる熔融混練法など、任意の方法を用いることができる。特に、熔融混練法は、連続反応が容易であるため、好適である。

前記プロピレンランダム共重合体に対する前記グラフトモノマーの配合割合は、グラフト率が0.05~5重量%となるように製造する。なお、溶液法の場合、反応温度は90~200℃、反応時間は0.5~100時間とするのが好ましい。また、熔融混練法の場合、反応温度は180~300℃、反応時間は0.2~10分とするのが好ましい。特に、反応時間が長い場合は、不活性ガスの雰囲気下で反応するのが好ましい。

かくして得られる変性ポリプロピレン(グラフト共重合体)は、重量平均分子量が5万~100万であり、分子量の低下率は20%程度以下と小さく、特に反応条件の選択によっては0~1.0%と著しく小さくすることができる。これにより、従来法によっては得られない高い分子量の変性ポリプロピレンとすることができる。また分子量200,000程度の変性ポリプロピレンと比較する場合、グラフト率は0.3重量%以上と、従来法によって得られる変性ポリプロピレンよりも大幅に向上する。

〔作 用〕

本発明の方法においては、プロピレンと非共役ジェンコモノマーからなる不飽和共重合体（側鎖に不飽和結合を有する共重合体）に、電子吸引性基と不飽和結合とを有するモノマーをグラフト重合させるものであり、その際、ラジカル発生剤は、まったく使用しない。

従って、本発明におけるグラフト重合反応は、ラジカル重合によるのではなく、前記モノマーとポリプロピレン共重合体側鎖二重結合の熱転移反応によるものである。このように、ラジカル発生剤を使用していないので、ラジカル発生剤による共重合体主鎖の切断は起こらず、グラフト重合反応前の不飽和共重合体の分子量とほとんど変わらない高分子量の変性ポリプロピレン（グラフト共重合体）を得ることができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例 1～10、比較例 1～8

プロピレンと、第1表に示す各種の非共役ジェ

ンコモノマーとを、チーグラ・ナッタ触媒（三塩化チタンを主成分とするプロピレン重合用触媒）を用いて、70℃でランダム共重合させた。得られたランダム共重合体のコモノマー共重合量及び分子量は、第1表に示す通りであった。

このランダム共重合体に、第1表に示す各種のモノマーをグラフト重合した。

グラフト重合は、以下の溶液法、押出機による熔融混練法、パンバリーミキサーによる熔融混練法の3つの方法により行った。

#### (1) 溶液法

140℃のキシレンに不飽和共重合体を溶解して、濃度が10重量%の溶液とし、これに5重量%のモノマーを添加して、窒素ガス雰囲気下で第1表に示す時間反応させた。次いで溶液の一部を抜き出して、多量のアセトン中に投入し、生成グラフト共重合体を沈殿させ、真空乾燥器により乾燥させた。

#### (2) 押出機による熔融混練法

不飽和共重合体に2 phrのモノマーをドライブ

レンドし、45mmφの2軸押出機により、第1表に示す温度で200rpmにて熔融混練して反応させた。

#### (3) パンバリーミキサーによる熔融混練法

不飽和共重合体に2 phrのモノマーをブレンドし、容積1.7ℓのパンバリーミキサーにより、第1表に示す温度及び時間で、165rpmにて熔融混練して反応させた。

なお、分子量は、オルソジクロロベンゼンを溶媒とし、GPC測定法により測定し、グラフト量は、赤外吸収スペクトル法により測定した。

第 1 表

例 品			実 施 例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
不飽和共重合体	コモノマー	種 類	M H D <sup>(1)</sup>	M H D	M H D	M H D	M H D	M H D	M H D	M O D <sup>(1)</sup>	M O D	M O D
		共重合量 (重量%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	2.0	0.8	0.8	2.0
	分 子 量 ( $\bar{M}_w$ )		$25 \times 10^4$	$25 \times 10^4$	$25 \times 10^4$	$25 \times 10^4$	$25 \times 10^4$	$25 \times 10^4$	$24 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$25 \times 10^4$
グラフト反応条件	反 応 方 法		溶 液 法	溶 液 法	押出機法 <sup>(1)</sup>	押出機法	押出機法	押出機法	押出機法	押出機法	押出機法	押出機法
	モノマー種類		M A H <sup>(1)</sup>	M A H	M A H	M A H	G M A <sup>(1)</sup>	G M A	M A H	M A H	M A H	M A H
	温 度 (℃)		140	140	250	280	250	280	250	250	280	250
	時 間		5 時 間	10 時 間	1 分以下	1 分以下	1 分以下	1 分以下	1 分以下	1 分以下	1 分以下	1 分以下
グラフト共重合体	分 子 量 ( $\bar{M}_w$ )		$23 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$25 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$25 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$24 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$21 \times 10^4$	$25 \times 10^4$
	グ ラ フ ト 量 (重量%)		0.68	1.05	0.40	0.45	0.30	0.33	0.50	0.42	0.79	1.15

第 1 表 (続 き)

例 品			比 較 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
不飽和共重合体	コモノマー	種 類	H D <sup>(1)</sup>	H D	H D	H D	H D	H D	H D	なし
		共重合量 (重量%)	0.7	0.7	0.7	0.7	2.0	0.7	0.7	—
	分 子 量 ( $\bar{M}_w$ )		$23 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$25 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$25 \times 10^4$
グラフト反応条件	反 応 方 法		溶 液 法	溶 液 法	押出機法	押出機法	押出機法	バンパリー <sup>(1)</sup> 法	バンパリー <sup>(1)</sup> 法	押出機法
	モノマー種類		M A H	M A H	M A H	M A H	M A H	M A H	M A H	M A H
	温 度 (℃)		140	140	250	280	250	280	280	280
	時 間		5 時 間	10 時 間	1 分以下	1 分以下	1 分以下	0.1 時 間	0.5 時 間	1 分以下
グラフト共重合体	分 子 量 ( $\bar{M}_w$ )		$22 \times 10^4$	$21 \times 10^4$	$22 \times 10^4$	$20 \times 10^4$	$24 \times 10^4$	$8 \times 10^4$	$5 \times 10^4$	$25 \times 10^4$
	グ ラ フ ト 量 (重量%)		0.01	0.02	0.02	0.05	0.10	0.25	0.59	0

(注) :

りであった。

- (1) MHD : 2-メチル-1,5-ヘキサジエン  
 (2) MOD : 7-メチル-1,6-オクタジエン  
 (3) HD : 1,4-ヘキサジエン  
 (4) 押出機法 : 2軸押出機による熔融混練法  
 (5) バンパリー法 : バンパリーミキサーによる

## 熔融混練法

- (6) MAH : 無水マレイン酸  
 (7) GMA : グリシジルメタクリレート

## 比較例 9~12

プロピレンに、第2表に示す各種モノマーを共重合させて得た共重合体に、無水マレイン酸とパーヘキシシン2-5B〔日本油脂㈱製、ラジカル発生剤〕とをドライブレンドし、45mmφの2軸押出機により、210℃、200rpmにて熔融混練して、グラフト反応を行った。パーヘキシシン2-5B及び無水マレイン酸の配合量は第2表に示す通りであり、平均反応時間は約1分以下であった。

得られた変性ポリプロピレン(グラフト共重合体)の分子量及びグラフト量は、第2表に示す通

第 2 表

例 No.			比 較 例			
			9	10	11	12
不飽和共重合体	モノマー	種 類	H D <sup>(3)</sup>	H D	なし	エチレン
		共重合量 (モル %)	0.7	0.7	—	5
	分 子 量 ( $\bar{M}_w$ )		$23 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$25 \times 10^4$	$25 \times 10^4$
グラフト反応条件	ラジカル発生剤 配合量 (phr)		0.001	0.003	0.003	0.003
	無水マレイン酸配合量 (phr)		1.0	3.0	3.0	3.0
グラフト共重合体	分 子 量 ( $\bar{M}_w$ )		$11 \times 10^4$	$10 \times 10^4$	$5 \times 10^4$	$6 \times 10^4$
	グ ラ フ ト 量 (重量 %)		1.0	2.9	0.4	0.6

(3) HD : 1,4-ヘキサジエン

以上の結果から明らかな通り、非共役ジェン含有プロピレンランダム共重合体を用いてグラフト共重合体を作製する場合、ラジカル発生剤を使用せずに、分子量の低下を小さく抑さえながら大きなグラフト量とすることができることがわかる。  
〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、ラジカル発生剤を使用する従来法に比較して、得られる変性ポリプロピレン（グラフト共重合体）の分子量低下が著しく低減されており、かつ同一分子量で比較するとグラフト率は大幅に向上している。

従って、グラフトモノマーによって導入される官能基の濃度が高くなり、接着性、塗装性、印刷性、親水性などの化学的性質の改質に大きく寄与し、しかも、未反応モノマーに起因する臭い、着色の問題も大幅に減少する。

また、分子量低下も少ないので、成形性の悪化は生じない。

このような本発明の方法によって得られた変性ポリプロピレンは、自動車部品、家電部品、工業

材料部品、包装材料等の樹脂組成物に配合する相溶化剤などとして好適である。

出 願 人 東 亜 燃 料 工 業 株 式 会 社  
代 理 人 弁 理 士 高 石 橋 馬

第1頁の続き

⑦発 明 者 見 上 隆 志 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内